



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2002176196 A**(43) Date of publication of application: **21.06.02**

(51) Int. Cl. **H01L 33/00**
C23C 16/34
H01L 21/205
H01L 31/10

(21) Application number: **2001114065**(22) Date of filing: **12.04.01**

(30) Priority: **22.05.00 JP 2000149190**
27.09.00 JP 2000293763

(71) Applicant: **NGK INSULATORS LTD**

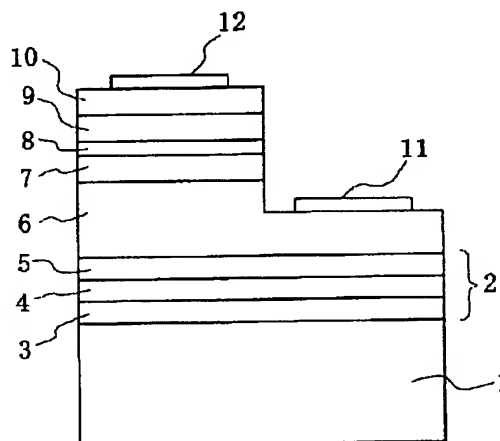
(72) Inventor: **SHIBATA TOMOHIKO**
ASAI KEIICHIRO
NAGAI AKIYO
TANAKA MITSUHIRO

(54) PHOTONIC DEVICE AND ITS FABRICATING METHOD**(57) Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photonic device, and its fabricating method, in which an AlGaInN buffer layer having excellent crystallinity is formed on a sapphire substrate with no crack, and an AlGaInN device multilayer film having excellent crystallinity is formed thereon with no crack.

SOLUTION: In the photonic device where an AlGaInN device multilayer film is deposited to satisfy a relation $Al_xGa_yIn_zN$ ($x+y+z=1$, $x, y, z \geq 0$) on a substrate comprising a sapphire substrate body and an AlGaInN buffer layer formed on the surface thereof, minimum Al composition in the buffer layer is set not lower than the Al composition of the thickest layer in the device multilayer film, and Al composition x of the buffer layer is decreased continuously or stepwise toward the device multilayer film from the opposite side thereof.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-176196

(P2002-176196A)

(43) 公開日 平成14年6月21日 (2002. 6. 21)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
H 0 1 L 33/00		H 0 1 L 33/00	C 4 K 0 3 0
C 2 3 C 16/34		C 2 3 C 16/34	5 F 0 4 1
H 0 1 L 21/205		H 0 1 L 21/205	5 F 0 4 5
31/10		31/10	A 5 F 0 4 9

審査請求 未請求 請求項の数18 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2001-114065 (P2001-114065)

(22) 出願日 平成13年4月12日 (2001. 4. 12)

(31) 優先権主張番号 特願2000-149190 (P2000-149190)

(32) 優先日 平成12年5月22日 (2000. 5. 22)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願2000-293763 (P2000-293763)

(32) 優先日 平成12年9月27日 (2000. 9. 27)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004064

日本碍子株式会社

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号

(72) 発明者 柴田 智彦

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内

(72) 発明者 浅井 圭一郎

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内

(74) 代理人 100072051

弁理士 杉村 興作 (外1名)

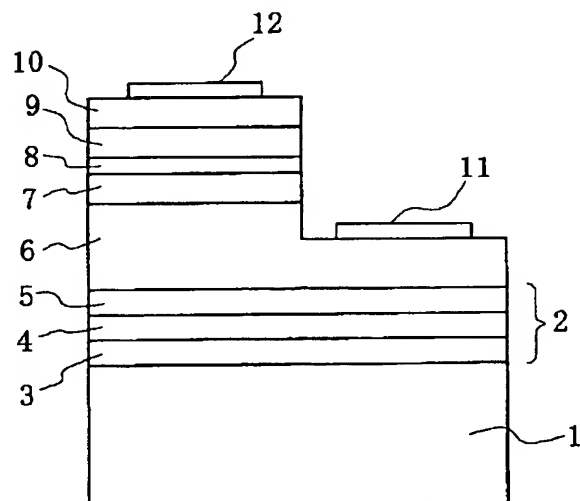
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フォトニックデバイスおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】サファイア基板の上に、クラックがなく、結晶性に優れたAlGaInNバッファ層を有し、その上にクラックがなく、結晶性に優れたAlGaInNデバイス多層膜を成膜したフォトニックデバイスおよびその製造方法を提供する。

【解決手段】サファイア基板本体と、その表面に形成されたAlGaInNバッファ層とを有する基板の上に、 $Al_xGa_yIn_zN$ ($x+y+z=1$, $x, y, z \geq 0$) となるようにAlGaInNデバイス多層膜が成膜されたフォトニックデバイスにおいて、バッファ層中の最少のAl組成を、デバイス多層膜中の最大膜厚の層のAl組成以上とし、バッファ層のAl組成xを、デバイス多層膜とは反対側よりデバイス多層膜に向けて、連続的またはステップ状に小さくする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】サファイア、ZnO、SiC、Si、GaAs、GaNなどを基板本体として、その一方の表面に堆積形成された $Al_xGa_yIn_zN$ ($x+y+z=1$, $x, y, z \geq 0$) バッファ層と、このバッファ層の表面にエピタキシャル成長により堆積形成された $Al_xGa_yIn_zN$ ($x+y+z=1$, $x, y, z \geq 0$) デバイス多層膜とを具えるフォトニックデバイスにおいて、前記バッファ層中の、Al組成が最少の部分のAl組成を、前記デバイス多層膜中の少なくとも最大膜厚の層のAl組成以上とし、前記バッファ層のAl組成 x を、前記デバイス多層膜とは反対側よりデバイス多層膜に向けて、連続的またはステップ状にAl組成比 x の値が小さくなるように構成したことを特徴とする、フォトニックデバイス。

【請求項2】前記バッファ層中の、Al組成が最少の部分のAl組成を、 $Al_xGa_yIn_zN$ ($x+y+z=1$, $1.0 \geq x \geq 0.5$) としたことを特徴とする、請求項1に記載のフォトニックデバイス。

【請求項3】前記バッファ層は、前記基板本体に最も近い部分において、AlNなる組成を有することを特徴とする、請求項1又は2に記載のフォトニックデバイス。

【請求項4】前記バッファ層を構成する $Al_xGa_yIn_zN$ ($x+y+z=1$, $x, y, z \geq 0$) は、(002)ピークにおけるX線ロックアップ半値巾FWHMが90 arcsec以下であることを特徴とする、請求項1～3のいずれかに記載のフォトニックデバイス。

【請求項5】前記バッファ層を、前記デバイス多層膜よりも高い基板表面温度で形成したことを特徴とする、請求項1～4のいずれかに記載のフォトニックデバイス。

【請求項6】前記バッファ層内、又は前記バッファ層と前記デバイス多層膜との間において、Al組成の差が10原子%以上の界面を有することを特徴とする、請求項1～5のいずれかに記載のフォトニックデバイス。

【請求項7】前記バッファ層およびデバイス多層膜を、サファイア、ZnO、SiC、Si、GaAs、GaNなどの前記基板本体で支持したことを特徴とする、請求項1～6のいずれかに記載のフォトニックデバイス。

【請求項8】前記デバイス多層膜中のAl組成が最大の層の組成を、 $Al_xGa_yIn_zN$ ($x+y+z=1$, $1.0 \geq x \geq 0.3$) としたことを特徴とする、請求項1～7のいずれかに記載のフォトニックデバイス用基板。

【請求項9】サファイア、ZnO、SiC、Si、GaAs、GaNなどを基板本体として、その一方の表面に堆積形成された $Al_xGa_yIn_zN$ ($x+y+z=1$, $x, y, z \geq 0$) バッファ層と、このバッファ層の表面にエピタキシャル成長により堆積形成された $Al_xGa_yIn_zN$ ($x+y+z=1$, $x, y, z \geq 0$) デ

バイス多層膜とを具えるフォトニックデバイスの製造方法であって、前記バッファ層中の、Al組成が最少の部分のAl組成を、前記デバイス多層膜中の少なくとも最大膜厚の層のAl組成以上とし、

前記バッファ層のAl組成 x を、前記デバイス多層膜とは反対側よりデバイス多層膜に向けて、連続的またはステップ状にAl組成比 x の値が小さくなるようにMOCVD法により形成することを特徴とする、フォトニックデバイスの製造方法。

【請求項10】前記デバイス多層膜を、前記バッファ層の成膜温度よりも低い基板表面温度でMOCVD法によりエピタキシャル成長させて形成することを特徴とする、請求項9に記載のフォトニックデバイスの製造方法。

【請求項11】前記バッファ層の成膜時の基板表面温度は1100℃以上とすることを特徴とする、請求項10に記載のフォトニックデバイスの製造方法。

【請求項12】前記バッファ層の成膜時の基板表面温度は1300℃未満とすることを特徴とする、請求項11に記載のフォトニックデバイスの製造方法。

【請求項13】前記バッファ層を成膜する際に、キャリアガスとして使用する水素ガス及び窒素ガスの流量比（水素ガス／窒素ガス）を、前記デバイス多層膜を成膜する際にキャリアガスとして使用する水素ガス及び窒素ガスの流量比（水素ガス／窒素ガス）よりも大きくすることを特徴とする、請求項9～12のいずれかに記載のフォトニックデバイスの製造方法。

【請求項14】前記バッファ層を成膜する際に使用するV族原料ガスの、III族原料ガスに対する流量比（V族原料ガス／III族原料ガス）を、前記デバイス多層膜を成膜する際に使用するV族原料ガスの、III族原料ガスに対する流量比（V族原料ガス／III族原料ガス）よりも小さくすることを特徴とする、請求項9～13のいずれかに記載のフォトニックデバイスの製造方法。

【請求項15】前記バッファ層の成膜時における平均ガス流量が1m/秒以上であることを特徴とする、請求項9～14のいずれかに記載のフォトニックデバイスの製造方法。

【請求項16】前記バッファ層を、サファイア、ZnO、SiC、Si、GaAs、GaNなどの基板本体の表面に形成した後、この基板本体によってバッファ層を支持した状態で、前記デバイス多層膜を成膜することを特徴とする、請求項9～15のいずれかに記載のフォトニックデバイスの製造方法。

【請求項17】前記バッファ層内、又は前記バッファ層と前記デバイス多層膜との間において、Al組成の差が10原子%以上の界面を形成することを特徴とする、請求項9～16のいずれかに記載のフォトニックデバイスの製造方法。

【請求項18】前記デバイス多層膜中のAl組成が最大

の層の組成を、 $Al_x Ga_y In_z N$ ($x+y+z=1$, $1, 0 \leq x \leq 0.3$) としたことを特徴とする、請求項9～17のいずれかに記載のフォトニックデバイスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、III-V族窒化物半導体材料の多層薄膜を、エピタキシャル成長により堆積成膜して構成された発光デバイスや受光デバイスなどのフォトニックデバイスおよびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】上述したIII-V族窒化物半導体材料としては、 $Al_x Ga_y In_z N$ ($x+y+z=1$, $x, y, z \geq 0$) が広く使用されている。このような $Al_x Ga_y In_z N$ ($x+y+z=1$, $x, y, z \geq 0$) 膜は、MOCVD法によるエピタキシャル成長によって成膜されるが、III族の原料ガスとしては、AlN膜を成膜する際にはTMA（トリメチルアルミニウム）が用いられ、GaN膜を成膜する際にはTMG（トリメチルガリウム）が用いられ、InN膜を成膜する際にはトリメチルインジウムが用いられ、何れの場合にもV族の原料ガスとしては、 NH_3 （アンモニア）が一般に用いられ、キャリアガスとしては N_2 および H_2 が用いられている。

【0003】一般に、 $Al_x Ga_y In_z N$ ($x+y+z=1$, $x, y, z \geq 0$) 膜を成膜する際には、上述したIII族の原料ガスの供給割合を制御して所望の組成のIII-V族窒化物半導体薄膜を得るようにしているが、AlNのバンドギャップ E_g が6.2 eVであり、GaNのバンドギャップが3.4 eVであり、InNのバンドギャップが1.9 eVであり、発光波長 λ とバンドギャップ E_g との間には、 $\lambda = 1240/E_g$ なる関係があるので、これらの窒化物半導体材料を用いた発光デバイスから放射される光の波長は、それぞれほぼ200 nm、365 nmおよび653 nmとなる。また、このような窒化物半導体材料を用いた受光デバイスにおいては、上述した波長以下の光を検出できる。

【0004】また、上述したIII族の原料ガスの混合比を調整することによって、成膜される窒化物半導体材料薄膜の組成を制御することができ、これによって所望の発光波長や受光波長を得ることができる。例えば、TMAとTMGとを混合して、 $Al_x Ga_{1-x} N$ 混結晶薄膜を成膜した場合、バンドギャップ E_g は、ほぼ $6.2x + 3.4(1-x)$ と近似でき、発光波長 λ も、 $1240/\{6.2x + 3.4(1-x)\}$ と近似できる。したがって、例えば $x=0.3$ とすると、発光波長 λ はほぼ292 nmとなる。同様に、受光波長については、上述した式で規定される波長以下の波長領域において感度を有することになる。

【0005】上述したように、III-V族窒化物半導体材料である $Al_x Ga_y In_z N$ ($x+y+z=1$, $x, y, z \geq 0$) 多層薄膜構造を有する発光ダイオードを製造するに当たり、サファイア基板のC面上にMOCVD法によって直接 $Al_x Ga_y In_z N$ 薄膜をエピタキシャル成長させると、 $Al_x Ga_y In_z N$ 薄膜は多くの欠陥を含み、結晶性が非常に悪いものとなり、効率が非常に低いものとなってしまふ。

【0006】そこで、サファイア基板の表面に $Al_x Ga_y In_z N$ ($x+y+z=1$, $x, y, z \geq 0$) のデバイス多層膜を直接形成せず、バッファ層として作用するGaN膜を低温CVDのエピタキシャル成長により形成することが提案されている。このような低温のCVDによるエピタキシャル成長で成膜したバッファ層を介在させることにより、サファイア基板の格子定数と、デバイス多層膜の格子定数との10%以上の差異が補償され、結晶性が良好なデバイス多層膜を成膜することができ、また、バッファ層としては、GaN膜の代わりにAlN膜を低温CVDのエピタキシャル成長により形成することも提案されている。

【0007】従来の発光デバイスは、主として発光波長 λ が400 nm以上の長波長のものであるが、上述したように短波長の青色光や紫外線を発光させるには、デバイス多層膜中のAl組成を増大させる必要がある。また、緑色から青色の従来の発光デバイスにおいても、発光層の閉じ込めを効率的に行うため、発光層以外のAl組成を増大させる必要がある。このようにアルミリッチな $Al_x Ga_y In_z N$ ($x+y+z=1$, $x, y, z \geq 0$) のデバイス多層膜を上述したように低温のCVDによるエピタキシャル成長で形成したバッファ層の上に成膜すると、クラックが発生したり、結晶性が著しく劣化してしまふ。

【0008】その理由は、アルミリッチな（格子定数の小さな） $Al_x Ga_y In_z N$ ($x+y+z=1$, $x, y, z \geq 0$) 薄膜をアルミ組成が小さな（格子定数大きな）バッファ層上に成膜するとデバイス多層膜に引張り応力が発生してクラックが発生すると共に、アルミリッチな $Al_x Ga_y In_z N$ ($x+y+z=1$, $x, y, z \geq 0$) 薄膜の横方向成長速度は遅く、結晶性の悪い低温バッファ層は、 $Al_x Ga_y In_z N$ ($x+y+z=1$, $x, y, z \geq 0$) のデバイス多層膜の結晶性の向上を阻害するためであると考えられる。紫外光受光デバイスにおいても、このような結晶性の劣化により、受光感度が劣化してしまうという問題がある。

【0009】このような欠点を解消するために、例えば特開平9-64477号公報には、サファイア基板の上に、 $Al_x Ga_{1-x} N$ ($1 \geq x > 0$) 膜をバッファ層として形成し、その上にアルミリッチな $Al_x Ga_y In_z N$ ($x+y+z=1$, $x, y, z \geq 0$) デバイス多層膜を成膜した発光デバイスが提案されている。

【0010】さらに、特開平5-291618号公報には、サファイア基板本体の上に $Ga_{1-x-y}In_xAl_yN$ ($1 \geq x \geq 0$, $1 \geq y \geq 0$) 薄膜を形成し、その組成 x および/または y を変化させて最終的に $Ga_{1-a-b}In_aAl_bN$ ($1 \geq a \geq 0$, $1 \geq b \geq 0$) の組成となるようにしてバッファ層を成膜し、その上に、 $Ga_{1-a-b}In_aAl_bN$ ($1 \geq a \geq 0$, $1 \geq b \geq 0$) からなるデバイス多層膜を成膜した発光デバイスが開示されている。

【0011】

【発明が解決すべき課題】上述した特開平9-64477号公報に記載された技術では、高温 $AlGaIn$ バッファ層を用いることにより、その上にアルミリッチな $Al_xGa_yIn_zN$ ($x+y+z=1$, $x, y, z \geq 0$) のデバイス多層膜を良好な結晶性を有するものとして成膜することができると共に、デバイス多層膜中におけるクラックの発生も抑止することができる。

【0012】しかしながら、 $AlGaIn$ バッファ層を成膜する際の成膜温度を $1300^\circ C$ 以上と高くする必要がある。また、 $AlGaIn$ バッファ層の成膜後に、 $1500^\circ C$ 程度の高い温度でアニールをする必要がある。このように、高温の処理が必要であるため、MOCVD装置のヒータへの負担が非常に大きくなり、メンテナンスが非常に面倒になり、製造コストも上昇する欠点がある。

【0013】特に、上述したように短波長の光を発光あるいは受光するフォトリックデバイスを実現するためには、デバイス多層膜にアルミリッチな $Al_xGa_yIn_zN$ ($x+y+z=1$, $x, y, z \geq 0$) 層を設ける必要があるが、このようなアルミリッチな層の縦横方向の成長速度は遅いので、成膜温度を非常に高くする必要があり、装置への負担が特に大きくなるという問題がある。

【0014】ここで成膜温度を $1200^\circ C$ 程度に低くすると、 $0.3 \mu m$ 程度の膜厚でバッファ層にクラックが発生してしまうと共に、バッファ層の結晶性が不十分であり、良好な結晶性を有するデバイス多層膜を成膜することができなくなる。

【0015】また、上述した特開平5-291618号公報に記載された技術では、 $Ga_{1-x-y}In_xAl_yN$ ($1 \geq x \geq 0$, $1 \geq y \geq 0$) バッファ層の組成 x および/または y を変化させて最終的に $Ga_{1-a-b}In_aAl_bN$ ($1 \geq a \geq 0$, $1 \geq b \geq 0$) の組成となるようにし、その上に、 $Ga_{1-a-b}In_aAl_bN$ ($1 \geq a \geq 0$, $1 \geq b \geq 0$) からなるデバイス多層膜を成膜したものである。デバイス多層膜の結晶性は良好となると共にクラックの発生も有効に抑止されている。さらに、バッファ層の成膜温度も、 $700^\circ C$ 程度と低温であるので、ヒータに対する負荷も小さくなっている。

【0016】しかしながら、この公知技術においては、

バッファ層とデバイス多層膜とが連続的につながるように組成を制御している。このように、バッファ層とデバイス多層膜との界面で組成が連続的につながっていると、デバイス多層膜からバッファ層への電流の漏れが発生し、その部分での抵抗による損失が発生し、効率が低下してしまうという欠点がある。

【0017】したがって、本発明の目的は、サファイア基板、SiC基板、GaN基板などの上に、クラックがなく、結晶性に優れた $Al_xGa_yIn_zN$ ($x+y+z=1$, $x, y, z \geq 0$) バッファ層およびその上にエピタキシャル成長によって成膜したクラックがなく、結晶性に優れた $Al_xGa_yIn_zN$ ($x+y+z=1$, $x, y, z \geq 0$) デバイス多層膜を有するフォトリックデバイスおよびそのようなフォトリックデバイスを製造できる方法を提供しようとするものである。

【0018】

【課題を解決するための手段】本発明によるフォトリックデバイスは、サファイア、ZnO、SiC、Si、GaAs、GaNなどを基板本体として、その一方の表面に堆積形成された $Al_xGa_yIn_zN$ ($x+y+z=1$, $x, y, z \geq 0$) バッファ層と、このバッファ層の表面にエピタキシャル成長により堆積形成された $Al_xGa_yIn_zN$ ($x+y+z=1$, $x, y, z \geq 0$) デバイス多層膜とを具えるフォトリックデバイスにおいて、前記バッファ層中の、Al組成が最少の部分のAl組成を、前記デバイス多層膜中の少なくとも最大膜厚の層のAl組成以上とし、前記バッファ層のAl組成 x を、前記デバイス多層膜とは反対側よりデバイス多層膜に向けて、連続的またはステップ状にAl組成比 x の値が小さくなるように構成したことを特徴とするものである。

【0019】このような本発明によるフォトリックデバイスは発光デバイスや受光デバイスとして構成することができる。さらに、本発明のフォトリックデバイスの好適な実施例においては、前記デバイス多層膜中のAl組成が最大の層の組成を、短波長光放射用発光デバイスや短波長光受光用受光デバイスなどに好適に用いることができる。 $Al_xGa_yIn_zN$ ($x+y+z=1$, $1.0 \geq x \geq 0.3$) とすることが望ましい。また、前記バッファ層中の、Al組成が最少の部分のAl組成を、 $Al_xGa_yIn_zN$ ($x+y+z=1$, $1.0 \geq x \geq 0.5$) とすることが好ましく、さらには $1.0 \geq x \geq 0.7$ とすることが好ましい。

【0020】さらに、本発明によるフォトリックデバイスの好適な実施例においては、前記バッファ層の、前記基体本体に最も近い部分は、AlNなる組成を有する。これによって、バッファ層内における組成の自由度が高くなるので、所望の特性を有するデバイス多層膜を容易に実現することができる。

【0021】また、前記バッファ層中において、Al組

成の差が10原子%以上である界面を有することが好ましい。同様に、前記デバイス多層膜と前記バッファ層との間において、A1組成の差が10原子%以上の界面を有することが好ましい。このように隣接する層間にA1組成の段差を設けることによって、特に、転位がこのA1段差を越えて上方に伝搬することがなくなる。したがって、このA1組成の段差の上方部分における転位量を抑制することができ、結晶性に優れたデバイス多層膜を得ることができる。

【0022】さらに、本発明によるフォトニックデバイスの製造方法は、サファイア、ZnO、SiC、Si、GaAs、GaNなどを基板本体として、その一方の表面に堆積形成された $Al_xGa_yIn_zN(x+y+z=1, x, y, z \geq 0)$ バッファ層と、このバッファ層の表面にエピタキシャル成長により堆積形成された $Al_xGa_yIn_zN(x+y+z=1, x, y, z \geq 0)$ デバイス多層膜とを具えるフォトニックデバイスの製造方法であって、前記バッファ層中の、A1組成が最少の部分のA1組成を、前記デバイス多層膜中の少なくとも最大膜厚の層のA1組成以上とし、前記バッファ層のA1組成 x を、前記デバイス多層膜とは反対側よりデバイス多層膜に向けて、連続的またはステップ状にA1組成比 x の値が小さくなるようにMOCVD法により形成することを特徴とする。

【0023】このような本発明による製造方法の好適な実施例においては、前記バッファ層を、前記デバイス多層膜の成膜温度よりも高い基板表面温度でMOCVD法*

(0°C換算のガス流量の合計(リットル/分)/60×10³×基板中心上部での反応管断面積(m²))

×{760/反応管内圧力(Torr)}

【0028】すなわち、全ガス流量が多いほど、また反応管断面積が小さいほど、あるいは反応管内圧力が小さいほど、平均ガス流速が大きくなる。したがって、気相中での原料ガスの反応を抑制し、バッファ層の結晶性をより効果的に向上させることができる。

【0029】さらに、本発明によるフォトニックデバイスおよびその製造方法においては、前記バッファ層を、サファイア、SiC、GaNなどの基板本体で支持し、さらにその上にデバイス多層膜を成膜することができるが、バッファ層を100μm程度の厚みで形成した後、この基板本体を除去することもできる。

【0030】上述した本発明によるフォトニックデバイスおよびその製造方法においては、前記デバイス多層膜中のA1組成が最大の層の組成を、 $Al_xGa_yIn_zN(x+y+z=1, 1.0 \geq x \geq 0.3)$ とすることが好ましい。本発明では紫外線領域でのフォトニックデバイスの実現を主たる目的としているので、デバイス多層膜中の発光層のA1組成 x は大きなものとなる。

【0031】したがって、その周囲に積層される膜のA1組成はさらに大きくなる。例えば発光波長 λ を300

nmによりエピタキシャル成長させて形成する。具体的には、バッファ層の成膜温度を1100°C以上とすることが好ましい。

【0024】また、前記 $Al_xGa_yIn_zN(x+y+z=1, x, y, z \geq 0)$ なる組成のバッファ層を成膜する際にキャリアガスとして使用する水素ガス及び窒素ガスの流量比(水素ガス/窒素ガス)を、前記デバイス多層膜を成膜する際にキャリアガスとして使用する水素ガス及び窒素ガスの流量比(水素ガス/窒素ガス)よりも大きくすることが好適である。

【0025】また、前記 $Al_xGa_yIn_zN(x+y+z=1, x, y, z \geq 0)$ なる組成のバッファ層を成膜する際に使用するV族原料ガスの、III族原料ガスに対する流量比(V族原料ガス/III族原料ガス)を、前記デバイス多層膜を成膜する際に使用するV族原料ガスの、III族原料ガスに対する流量比(V族原料ガス/III族原料ガス)よりも小さくすることも好適である。ここでIII族原料ガスの流量に関しては、二量体化などの重合化が生じていないものとして飽和蒸気圧から計算する。

【0026】さらに、A1を含むIII族原料ガスとV族原料ガスを用いる場合、基板上部での反応管内における前記原料ガスを含んだ平均ガス流速が1m/秒以上であることが好ましい。この場合の平均ガス流速は、以下の式(1)によって表される。

【0027】

【数1】

(1)

nm程度の紫外線を想定すると、A1組成 x は0.3となる。したがって、本発明においては、デバイス多層膜中のA1組成が最大の層の組成を、 $Al_xGa_yIn_zN(x+y+z=1, 1.0 \geq x \geq 0.3)$ とした。

【0032】さらに、本発明においては、前記バッファ層中の、A1組成が最少の部分のA1組成を、前記デバイス多層膜中の最大膜厚の層のA1組成以上とする。この要件は膜中に発生する恐れのあるクラックを抑止するための条件である。デバイス多層膜中の最大膜厚の層の部分では最も大きな応力が発生し、クラックが発生する確率が最も高い部分となる。この最大膜厚の部分に引っ張り応力が発生すると、クラックが発生することになる。この層に圧縮応力を発生させてクラックの発生を抑止するためには、この層よりもバッファ層のA1組成を大きくすることが必要となる。

【0033】また、本発明においては、前記バッファ層のA1組成 x を、前記基板本体側よりデバイス多層膜に向けて、連続的またはステップ状にA1組成比 x の値が小さくなるように構成するが、この要件は本発明の最も特徴的なものである。

【0034】本発明は、従来のような1300℃以上の高温を使用せず、1200℃程度の低温で結晶性が良好なバッファ層を成膜することを目的とするものであるが、1200℃程度の低温で良好な結晶性を有する $Al_xGa_yIn_zN$ ($x+y+z=1$, $x, y, z \geq 0$) バッファ層を成膜するためには、バッファ層の膜厚を1 μm から2 μm 程度まで厚くする必要がある。

【0035】しかしながら、バッファ層の膜厚をこのように厚くするとクラックが発生してしまうという問題がある。その理由は、バッファ層を形成していく際に引っ張り応力が発生し、バッファ層を厚くすればするほど格子定数が大きくなってクラックが入り易くなるためである。これについては、さらに後に詳述する。

【0036】このような問題を解決するためには、クラックが入る前に、バッファ層の材料を格子定数の大きな材料に変えてしまえば良いことになる。上述したように、バッファ層の $Al_xGa_yIn_zN$ ($x+y+z=1$, $x, y, z \geq 0$) 組成の Al 組成を減らしていくことによって格子定数を大きくなるため、バッファ層内部での応力を防ぐことができ、その結果として1200℃程度の低温でも、クラックを発生することなくバッファ層の膜厚を厚くすることができ、結晶性を良好とすることができる。また、バッファ層に Ga を添加することによって、横方向の成長速度を促進する効果も副次的にあるため、転位抑制効果もある。

【0037】上述したように、本発明においては、バッファ層を、前記デバイス多層膜よりも高い基板表面温度で形成することが好ましいが、バッファ層の方がデバイス多層膜に比べて Al 組成が多いため、その成膜には高い温度が必要となるためである。したがって、本発明のバッファ層は、高温バッファ層ともいうべきものである。

【0038】上述したように、バッファ層を形成していく際に引っ張り応力が発生することによって、クラックが入り易くなるが、このことについてさらに説明する。図1は、横軸にバッファ層の基体本体側における AlN 部分の膜厚を取り、縦軸にこの AlN 膜の結晶性の目安となる(002)ピークのX線ロッキングカーブの半値巾(FWHM)を示すものである。 AlN 膜の膜厚が厚くなるにしたがって半値巾が小さくなり、結晶性が良好となることがわかる。

【0039】図2AおよびBは、横軸に AlN 膜の膜厚を取り、縦軸に AlN 膜の格子定数 a および b をそれぞれ取って示すものである。ここで、格子定数 a および b は図3に示すように、サファイア基板本体のC-面上に成膜される AlN 結晶の六角柱の底面の一辺の長さおよび高さそれぞれに対応している。これらの図において、太い実線は AlN 膜の理想的な格子定数を示すものである。これらグラフから明らかなように、 AlN 膜の膜厚が厚くなるにしたがって、格子定数 a が延び、格子定数

c が縮むことがわかる。

【0040】以上のことから、 AlN 膜の膜厚が厚くなるにしたがって結晶性が良好になると共に、面内の格子定数 a が延びていくことがわかる。すなわち、 AlN 膜の膜厚が厚くなると、面内で引っ張り応力が働き、クラックが入り易くなることがわかる。

【0041】また、本発明の製造方法においても、前記バッファ層中において、 Al 組成の差が10原子%以上である界面を有することが好ましい。同様に、前記デバイス多層膜と前記バッファ層との間において、 Al 組成の差が10原子%以上の界面を有することが好ましい。これによって、上述したように、結晶性に優れたデバイス多層膜を製造することができる。

【0042】

【発明の実施の形態】図4および5は、本発明によるフォトニックデバイスの一実施例である紫外線発光デバイスを製造する一例の工程を示すものである。C面サファイア(Al_2O_3)基板本体1をMOCVD室に導入した。そして、この基板本体の表面温度、すなわち成膜温度をほぼ1200℃に保つと共に成膜圧力を15 Torrに保って、TMAをIII族の原料ガスとし、アンモニアをV族の原料ガスとし、水素ガスをキャリアガスとして、全ガス流量が10リットル/分となるように導入して気相成長を行い、 AlN 膜3を約0.5 μm の膜厚に成膜する。

【0043】すなわち、キャリアガスとして使用する水素ガス及び窒素ガスの流量比(H_2 流量/ N_2 流量)は無限大となる。また、III族原料ガス流量に対するV族原料ガス流量の比(V族原料ガス流量/III族の原料ガス流量)は450とし、成膜速度が1 μm /時間となるように原料ガスの供給量を制御した。この場合、基板中心部上部での反応管断面積が $5 \times 10^{-3} m^2$ の横型反応管を用いているため、(1)式より平均ガス流速を計算すると、1.7 m/秒となる。

【0044】本例では、バッファ層2の基板本体1に最も近い部分を AlN 膜3で形成する。続いてIII族の原料ガスとしてTMGを加えて、 $Al_{0.9}Ga_{0.1}N$ 膜4をほぼ0.5 μm の膜厚に成膜し、さらにTMA原料とTMG原料の流量比を変えて、 $Al_{0.9}Ga_{0.1}N$ 膜5をほぼ0.5 μm の膜厚に成膜する。このようにしてサファイア基板本体1のC-面上に、 AlN 膜3、 $Al_{0.9}Ga_{0.1}N$ 膜4及び $Al_{0.9}Ga_{0.1}N$ 膜5からなる、ほぼ1.5 μm の膜厚のバッファ層2を形成した基板を形成する。

【0045】ここで、ガス(V族の原料ガスの流量/II族の原料ガスの流量)を一定にするように原料ガス供給量を調整している以外、 AlN 膜3の成膜条件からガス流量は変更させていない。

【0046】この場合において、バッファ層の(00

2) ピークのロッキングカーブ半値幅(FWHM)は50 arcsecであった。また、AlGaInN膜4及び5間におけるAl組成の差が10%以上となっているので、AlGaInN膜4内に比較的多量の転位を含んでいたとしても、この転位がAlGaInN膜5に伝搬する割合は減少する。

【0047】次に、バッファ層2の表面に、MOCVD法によるエピタキシャル成長によりデバイス多層膜を形成する。この場合、上述した基板をMOCVD装置から一旦取り出してからデバイス多層膜を形成しても良いが、本例では引き続いてAl_xGa_yIn_zN(x+y+z=1, x, y, z≥0)のデバイス多層膜をエピタキシャル成長により成膜する。

【0048】成膜時の基板表面温度は上述したバッファ層2を形成する際の基板表面温度である1200℃よりも低い1050℃とし、キャリアガスとして使用する水素ガスおよび窒素ガスの流量比(H₂流量/N₂流量)を、上述したバッファ層2を成膜する場合の流量比以下の1に設定し、デバイス多層膜を成膜する際のV族の原料ガスの流量とIII族の原料ガスの流量比(V族の原料ガス流量/III族の原料ガス流量)を上述したバッファ層2を成膜する際の流量比以上の2000に設定する。

【0049】本発明では、上述したようにキャリアガスとして使用する水素ガスおよび窒素ガスの流量比を、バッファ層2を成膜する場合の流量比以下とするが、その理由は、バッファ層2として良好な結晶性を有するAl_xGa_yIn_zN(x+y+z=1, x, y, z≥0)膜を成膜するには、水素ガスの流量を多くするのが望ましいためである。実際に水素ガス流量比を低下させた場合、結晶性が劣化して(002)ピークのX線ロッキングカーブの半値幅(FWHM)が100 arcsec以上となった。

【0050】さらに、バッファ層2を成膜する際のV族の原料ガスの流量とIII族の原料ガスの流量比を、デバイス多層膜を成膜する際のV族の原料ガスの流量とIII族の原料ガスの流量比よりも小さくするが、これは、良好な結晶性を有するバッファ層2を得る上で重要である。

【0051】ここで、デバイス多層膜の成膜についても、水素ガスの流量を多くし、V族の原料ガスの流量とIII族の原料ガスの流量比を小さくすると、発光特性が劣化する恐れがある。その理由は、Al_xGa_yIn_zN膜中のGa及びIn濃度が高くなると、水素ガスによるエッチングをより受け易くなり、その結果、前記膜の結晶性が劣化してしまうためである。このため、デバイス多層膜全体としての発光特性および電気特性が劣化してしまうものと考えられる。

【0052】以下に、フォトニックデバイスとしての発光デバイスを形成する場合について説明する。図5に示すように、最初に、上述したような、バッファ層2の表面に、n型のGaInN膜6を厚さ3μmに形成する。この

場合において、バッファ層2の最上層を構成するAl_{0.8}Ga_{0.1}In_{0.1}N膜5及びGaInN膜6間におけるAl組成の差が10%以上となっているので、Al_{0.8}Ga_{0.1}In_{0.1}N膜5中に比較的多量の転位を含んでいたとしても、この転位がGaInN膜6内に伝搬する割合は減少する。

【0053】このGaInN膜6はデバイス多層膜中で最大の膜厚を有するものであるが、これはAlを全く含まないため、バッファ層中のAl組成の最小値が、デバイス多層膜中の少なくとも膜厚最大の層におけるAl組成以上であるという要件を満足する。

【0054】次いで、GaInN膜6上にn型のAl_{0.1}Ga_{0.9}In_{0.0}N膜7を厚さ0.1μmに形成する。次いで、このAl_{0.1}Ga_{0.9}In_{0.0}N膜7上に発光層としてのIn_{0.1}Ga_{0.9}N膜8を厚さ0.05μmに形成する。さらに、In_{0.1}Ga_{0.9}N膜8上にp型のAl_{0.1}Ga_{0.9}N膜9を厚さ0.05μmに形成した後、このAl_{0.1}Ga_{0.9}N膜9上に、低抵抗p型のGaInN膜10を厚さ0.5μmに形成する。

【0055】最後に、GaInN膜6～p型のGaInN膜10の一部分をエッチングにより除去し、GaInN膜6の一部の表面を露出させる。そして、GaInN膜6の露出した表面上に電極11を形成するとともに、低抵抗のGaInN膜10の表面上にも電極12を形成して、目的とする発光デバイスを得る。

【0056】また、上述した発光デバイスの変型例として、以下に示すような発光デバイスを例示することもできる。図5に示すようにバッファ層2の表面に、まず、Al組成が0.8のn型のAlGaInN膜6を1～2μmの膜厚に形成する。このAlGaInN膜6は、デバイス多層膜中で最大の膜厚を有するものであるが、本発明においては、バッファ層2のAl組成の最小値を、この膜厚最大のAlGaInN膜のAl組成以上とする。

【0057】さらに、図5に示すように、AlGaInN膜6の上に、Al組成が0.5のn型のAlGaInN膜7をほぼ0.5μmの膜厚に成膜する。この場合において、AlGaInN膜6及び7間におけるAl組成の差が10%以上となっているので、AlGaInN膜6内に比較的多量の転位を含んでいたとしても、この転位がAlGaInN膜7に伝搬する割合が減少する。

【0058】次いで、AlGaInN膜7上に発光層としてAl組成が0.4のAlGaInN膜8をほぼ0.1μmの膜厚に成膜する。この発光層であるAlGaInN膜7の上に、Al組成が0.5のp型のAlGaInN膜9をほぼ0.5μmの膜厚に成膜し、Al組成が0.1以下の低抵抗のp型のAlGaInN膜10をほぼ0.5μmの膜厚に成膜する。

【0059】最後に、AlGaInN膜6～10の一部

10

20

30

40

50

分をエッチングにより除去してn型のAlGaInN膜6の一部の表面を露出させ、そこに電極11を形成すると共に低抵抗のp型AlGaInN膜10の上にも電極12を形成する。

【0060】図6は、本発明によるフォトニックデバイスの一実施例である紫外線に感度を有するpinタイプのフォトダイオードを製造する一例の工程を示すものである。図6に示すように基板1の表面に、AlN膜3、Al_{0.5}Ga_{0.5}N膜4およびAl_{0.5}Ga_{0.5}N膜5より成るバッファ層2を形成した後、このバッファ層2の表面に、先ず、Al組成が0.5のn型のAlGaInN膜6を1~2μmの膜厚に形成する。

【0061】このAlGaInN膜6は、デバイス多層膜中で最大の膜厚を有するものであるが、本発明においては、バッファ層2のAl組成の最小値を、この膜厚最大のAlGaInN膜6のAl組成以上とする。

【0062】さらに、図6に示すように、AlGaInN膜6の上に、Al組成が0.5のnon-dopeのAlGaInN膜7をほぼ100Åの膜厚に成膜し、さらに、Al組成が0.15のp型のAlGaInN膜8をほぼ100nmの膜厚に成膜し、最後に、AlGaInN膜6~8の一部をエッチングにより除去してn型のAlGaInN膜6の一部の表面を露出させ、そこに電極11を形成すると共にp型AlGaInN膜8の上にも電極12を形成してpinタイプのフォトダイオードを完成する。

【0063】図6に示すフォトダイオードの受光面は電極12を透明電極として図の上側とすることもできるし、基板1を透明とする場合には基板側とすることもできる。

【0064】上述したように、バッファ層2の成膜条件として、上記(1)式で求めた平均ガス流速を1m/秒以上とする。図7は、横軸に平均ガス流速を取り、縦軸に結晶性を表すX線ロッキングカーブの半値巾(FWHM)を取って示すものである。図7に示されたプロットは、種々のガス流量、反応管断面積、及び反応管内圧力から(1)式を用いて導出した平均ガス流速のデータである。図7から明らかなように、平均ガス流速を1m/秒以上とすることにより、半値巾FWHMが90arcsec以下となり、良好な結晶性を有するバッファ層2が形成できることが確認されている。

【0065】本発明は上述した実施例にのみ限定されるものではなく、幾多の変更や変型が可能である。例えば、上述した実施例では基板本体を、C面のサファイアを以て形成したが、サファイアの他の結晶面、ZnOな

どの酸化物結晶、SiC、Si、GaAs、GaNなどの半導体結晶で形成された基板本体を用いることもできる。さらに、上述した実施例では、紫外線を放射する発光ダイオードあるいはpinタイプのフォトダイオードとしたが、青色などの他の色の光を発生する発光ダイオードや、レーザダイオードなどの他の発光デバイス、あるいはショットキータイプのフォトダイオードなどの他の受光デバイスとすることもできる。

【0066】また、上述した実施例では、サファイア基板本体の上にバッファ層をエピタキシャル成長により成膜し、さらにその上にデバイス多層膜をエピタキシャル成長により成膜したが、基板本体上に100μm程度の厚みでバッファ層を形成した後、基板本体を除去し、さらにその後にデバイス多層膜を成膜することもできる。

【0067】上述したように、本発明によるフォトニックデバイスおよびその製造方法においては、クラックの発生がなく、良好な結晶性を有するAl_xGa_yIn_zN(x+y+z=1, x, y, z≥0)のバッファ層の上に、良好な結晶性を有するAl_xGa_yIn_zN(x+y+z=1, x, y, z≥0)のデバイス多層膜を成膜したフォトニックデバイスを提供することができ、特に青色光から紫外線に亘る短波長の光を発光あるいは受光し、効率が良好で、電気的な特性も良好なフォトニックデバイスを実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】AlNバッファ層の膜厚と、結晶性との関係を示すグラフである。

【図2】AおよびBは、AlNバッファ層の膜厚と、格子定数aおよびbとの関係を示すグラフである。

【図3】AlNの結晶構造を模式的に示す線図である。

【図4】発光デバイスとして構成した本発明によるフォトニックデバイスの一実施例を製造する一例の工程を示す断面図である。

【図5】同じく図4の工程の次の工程を示す断面図である。

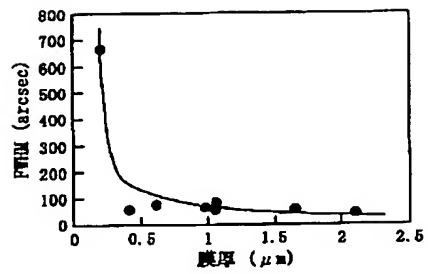
【図6】発光デバイスとして構成した本発明によるフォトニックデバイスの一実施例の構成を示す断面図である。

【図7】バッファ層成膜時における平均ガス流速とその結晶性との関係を示すグラフである。

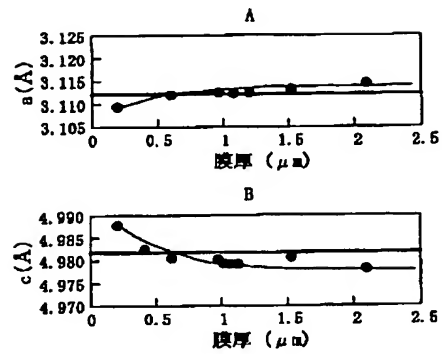
【符号の説明】

1 C-面サファイア基板本体、 2 バッファ層、 3 AlN膜、 4、5 AlGaInN膜、 6、7 n型AlGaInN膜、 8 発光層、 9 p型AlGaInN膜、 10 低抵抗p型AlGaInN膜、 11、12 電極

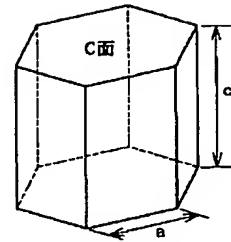
【図1】



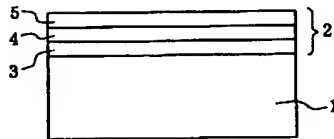
【図2】



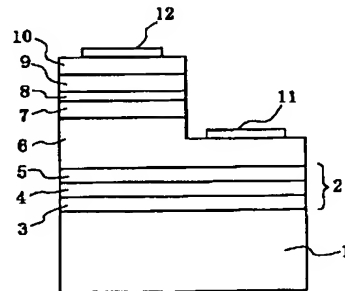
【図3】



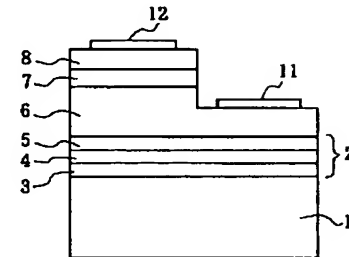
【図4】



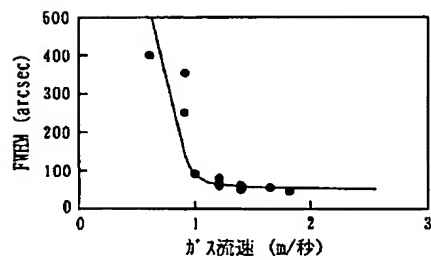
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

- (72)発明者 長井 晃余
愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日
本碍子株式会社内
- (72)発明者 田中 光浩
愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日
本碍子株式会社内

F ターム(参考) 4K030 AA11 BA02 BA08 BA11 BA38
BB01 BB12 CA04 CA05 CA12
JA05 JA06 JA10 LA14 LA18
5F041 CA33 CA34 CA35 CA40 CA41
CA46 CA60
5F045 AA04 AC08 AC12 AF02 AF03
AF04 AF09 BB12 BB13 CA09
CA13 DA52 DA53 DA58
5F049 MA04 MB07 PA04 PA14 SS01
SS03 SS04 WA05